

(54) VAPOR DEPOSITION FILM

(11) 63-286569 (A) (43) 24.11.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-120476 (22) 18.5.1987
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) KAZUO IWAOKA
 (51) Int. Cl. C23C14/06

PURPOSE: To form a vapor deposition film having thickness unobtained heretofore on a long sized high polymer substrate having specified thickness by forming the vacuum deposition film of single metal or the like at specified thickness on the single side of the high polymer substrate.

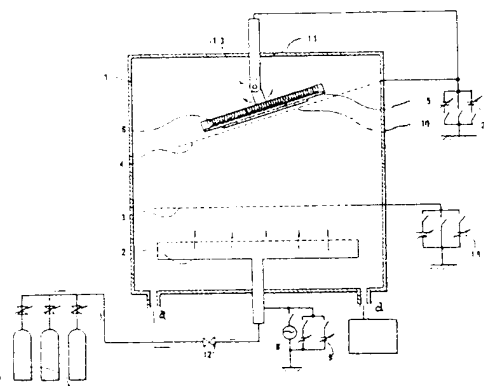
CONSTITUTION: A vacuum deposition film not less than one layer which consists of single metal (Al, Cu, Fe, Cr and Ni or the like), metallic oxide, two or more kinds of alloy or these metallic oxides is formed on the one side of a long sized high polymer substrate (polyethylene terephthalate or the like) having $3\sim 50\mu$ thickness. At this time, the film thickness of the vacuum deposition film is regulated to $0.6\sim 5\mu$ in the whole films. Thereby the vapor deposition film having thickness unobtained heretofore can be formed without causing heat deterioration for the substrate.

(54) THIN FILM FORMATION DEVICE

(11) 63-286570 (A) (43) 24.11.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-119681 (22) 15.5.1987
 (71) NISSIN ELECTRIC CO LTD (72) TAKAHIRO NAKAHIGASHI(2)
 (51) Int. Cl. C23C14/22

PURPOSE: To control the crystalline orientation of a formed thin film by providing a mesh electrode for interrupting plasma to the front face of the holder for a substrate and selectively projecting neutral radicals on the substrate.

CONSTITUTION: A substrate 10 is fixed on the holder 5 for a substrate and set to a manipulator 11 incorporated in a vacuum chamber 1 at a prescribed angle and the vacuum chamber 1 is exhausted at about $10^{-5}\sim 10^{-7}$ Torr degree of vacuum. The gas contg. material elements is introduced into an electrode 2 for generating plasma from cylinders 7 and plasma is generated at about $0.1\sim 10$ Torr degree of vacuum and the velocity of ions and electrons, etc., is controlled by means of a mesh electrode 3 for controlling plasma. The substrate 10 is heated with a heater 6 and a mesh electrode 4 for interrupting plasma is properly electrified and the electric potential of both this electrode 4 and the tip of the manipulator 11 is regulated to zero volt. Thereby positive ions and electrons are cut and only neutral radicals are advanced toward the substrate 10 and the neutral radicals are selectively projected on the substrate and a thin film in which crystalline orientation is controlled is formed.



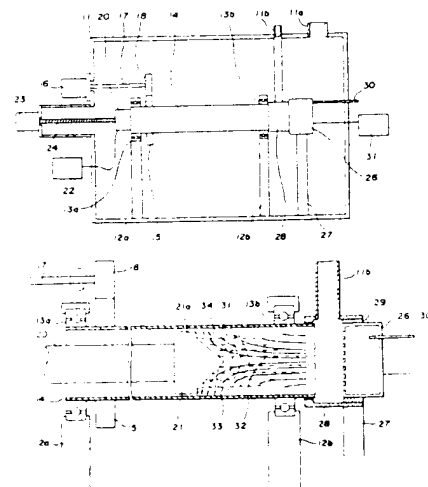
13: change-direction mechanism. 19,29: bias power source.
 20: vacuum exhaustor. a: exhaust

(54) ION BEAM MIXING DEVICE FOR TREATING INNER SURFACE OF THROUGH-HOLE

(11) 63-286571 (A) (43) 24.11.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-121085 (22) 20.5.1987
 (71) HITACHI LTD (72) SHIGERU TANAKA(2)
 (51) Int. Cl. C23C14/32

PURPOSE: To enable surface treatment for the inner surface of the hollow part of a sample by deviating one part of the projected ions to the direction of the inner wall by means of a tip inserted into the hollow part of the sample and also performing sputtering with the other ions.

CONSTITUTION: A sample 14 which is fitted on supporting bases 12a, 12b and has a hollow shape is rotated with a rotary device 16 and a movable electrode 20 is inserted to the prescribed position of the inside of the sample 14 with a motor 23 and a DC high voltage power supply 22 is connected with the electrode 20 to generate an electric field to the tip part of a tip 21. On the other hand, a power supply 31 is connected with an ion source 26 and the prescribed gas is introduced through an introduction port 30 and made to ion beams and these are projected into the sample 14. One part of projected ion beams is implanted on the inner wall because its orbit is curved to the direction of the inner wall of the sample by means of the electric field of the electrode 20 and the other ions are made to neutral particles 33 by existing gaseous particles and straightly advanced to sputter the tip 21. Since the tip part of the tip 21 is made to a conical part 21a, the sputtered particles are directed to the inner wall of the hollow part as shown in arrow 34 of broken lines and stuck thereon.



THIN FILM FORMATION DEVICE

Patent Number: JP63286570
Publication date: 1988-11-24
Inventor(s): NAKAHIGASHI TAKAHIRO; others: 02
Applicant(s): NISSIN ELECTRIC CO LTD
Requested Patent: ☐ JP63286570
Application Number: JP19870119681 19870515
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C14/22
EC Classification:
Equivalents: JP1907234C, JP6039707B

Abstract

PURPOSE: To control the crystalline orientation of a formed thin film by providing a mesh electrode for interrupting plasma to the front face of the holder for a substrate and selectively projecting neutral radicals on the substrate.

CONSTITUTION: A substrate 10 is fixed on the holder 5 for a substrate and set to a manipulator 11 incorporated in a vacuum chamber 1 at a prescribed angle and the vacuum chamber 1 is exhausted at about 10^{-5} - 10^{-7} Torr degree of vacuum. The gas contg. material elements is introduced into an electrode 2 for generating plasma from cylinders 7 and plasma is generated at about 0.1-10 Torr degree of vacuum and the velocity of ions and electrons, etc., is controlled by means of a mesh electrode 3 for controlling plasma. The substrate 10 is heated with a heater 6 and a mesh electrode 4 for interrupting plasma is properly electrified and the electric potential of both this electrode 4 and the tip of the manipulator 11 is regulated to zero volt. Thereby positive ions and electrons are cut and only neutral radicals are advanced toward the substrate 10 and the neutral radicals are selectively projected on the substrate and a thin film in which crystalline orientation is controlled is formed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-286570

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月24日

C 23 C 14/22

8520-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 薄膜形成装置

⑰ 特 願 昭62-119681

⑱ 出 願 昭62(1987)5月15日

⑲ 発 明 者 中 東 孝 浩 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社
内

⑳ 発 明 者 安 東 靖 典 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社
内

㉑ 発 明 者 緒 方 潔 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社
内

㉒ 出 願 人 日新電機株式会社 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

㉓ 代 理 人 弁理士 川瀬 茂樹

明 細 書

1 発明の名称

薄膜形成装置

2 特許請求の範囲

真空中に排気する事のできる真空チャンバ1と、真空チャンバ1の中に設けられ薄膜の構成元素を含むガスをプラズマにするプラズマ発生用電極2と、プラズマ発生用電極2に電圧を与える高周波電源と直流バイアス電源と、基板ホルダ5を保持するためのマニピュレータ11と、基板を加熱するための基板加熱ヒータ6と、マニピュレータ11に設けられ基板ホルダ5の方向を変える事のできる換向機構と、基板の直前に設けられるプラズマ遮断用メッシュ電極4と、マニピュレータ11とプラズマ発生用電極2との間に設けられるプラズマ制御用メッシュ電極3と、プラズマ制御用メッシュ電極3に直流バイアス電圧を印加するためのバイアス電源と、プラズマ遮断用メッシュ電極4と基板ホルダ5に直流バイアス電圧を印加するためのバイアス電源とより構成される事の特徴とする薄膜形成装置。

3 発明の詳細な説明

(7) 技 術 分 野

この発明は、形成した薄膜の結晶配向を制御することができる薄膜形成装置に関する。

(1) 従 来 技 術

基板の上に薄膜を形成する方法として、蒸着法、イオンプレーティング、スパッタ法などが頻繁に用いられる。

いずれも物理的蒸着法(Physical Vapor Deposition PVD)と総称されるもののうちのひとつの手法である。

基板は半導体基板であつたり、誘電体基板であつたりする。単結晶である事もあり、多結晶である事もあり、アモルファスである事もある。

蒸着は最も簡単な方法で、主に金属の薄膜を形成するために用いられる。抵抗ヒータのるつぽに金属材料を入れ、真空中に引き、ヒータのるつぽに通電して、金属材料を蒸発させる。又は、るつぽに金属材料を入れ、電子ビーム加熱して蒸発させる。蒸発した材料は、加熱した基板に当つて、ここに

推積する。

蒸着に於て、材料は中性の分子状態で飛ぶ。イオン化されない。電子も存在しない。

イオンブレーティングも、金属材料を加熱して蒸発させる。それだけでなく、これをガスの放電によつてイオン化する。イオン化した金属粒子が基板の上に推積し薄膜となる。イオン化するためのガスとして不活性ガスを使うと、その金属の薄膜ができる。窒素ガス又は酸素ガスを用いて金属をイオン化する場合、その金属の窒化物又は、酸化物の薄膜を作る事ができる。

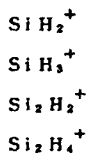
スパッタリングは、金属に限らず酸化物材料に対しても用いる事のできる方法である。真空にした後、アルゴンガスを導入し、陽極と陰極の間に数百ボルトの電圧をかけ、グロー放電させる。アルゴンガスが正にイオン化して、陰極に衝突する。陰極から、金属や化合物が飛散する。飛散したものが基板の上へ推積する。

これらは、いずれも物理的蒸着法PVDである。

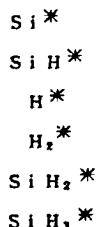
これに対し化学的蒸着法CVDと呼びうるものも

プラズマCVD装置内に、シラン SiH_4 ガスを導入すると、多様なイオンやラジカルが生ずる。

イオンとしては、



などがあるし、ラジカルとしては、



などがある。

プラズマCVD法のグロー放電を使つてアモルファスSi膜が作られる。この場合、直流放電であれば、カソード側に正イオンが偏在する。薄膜の形成はカソード側に基板を置いた場合の方が速い。しかし、アノード側でも薄膜形成が行なわれる。

ある。薄膜を形成するために、薄膜の構成材料を含む化合物をガス状にして、基板の上に通すものである。

熱CVD法は、基板を加熱しておき、この熱によつて、基板上で化学反応を起こさせて、薄膜を形成させるものである。材料は、塩化物や水素化合物などガスになりうる状態で供給される。基板は、結晶化温度より高くしておく必要がある。材料を含むガスだけでは流量が不足する場合、水素ガスをキャリアガスとして加える事もある。

プラズマCVD法は、アノードとカソードの間に高周波電界又は直流電界をかけて、薄膜材料を含むガスを通し、圧力を0.1~10Torr程度に保ち、グロー放電を起こさせるものである。

グロー放電によつて、プラズマが作り出される。プラズマは正に帯電したイオンと、電子との集合である。

プラズマの他に、化学的活性のあるラジカルが多数発生する。ラジカルは電気的に中性である。それゆえ、中性種とよぶこともある。

高周波放電であつても、カソードとアノードの区別が実質的に生ずる。高周波電極の方が負に自己バイアスされるからカソードとなる。

この場合、Si膜の形成はアノードでもカソードでも同じように行われる。

プラズマCVD法による薄膜の形成の機構には、未だ不明な事が多い。分っている事が少ないという事もできる。

前述のイオンは薄膜の形成に対して無効である。

基板の上に推積し、薄膜の一部となるのは、中性ラジカルである。Si膜の形成にとつて最も重要ラジカルは SiH_3 であるといわれている。

一般に、グロー放電領域に於て、イオンよりも、中性ラジカルの方が数量的に優勢である。ラジカルは、電子を失う事によらず、電子が高いレベルへ遷移することによつて生ずる励起状態である。中性分子に高速の電子が衝突する。非弾性散乱によつて、電子が散乱されるが、低速の電子になっている。

このエネルギー損失により、中性分子が励起さ

れ中性のラジカルとなる。

プラズマCVD法は、 SiN 、 SiO_2 、アモルファスシリコン- Si などの薄膜形成に使われる。

プラズマCVD法の利点は、基板加熱温度が低いという事である。熱CVDは熱によつて材料分子を励起しなければならないから、基板を高温に加熱しなければならない。

プラズマCVDは、高速の電子によつて材料分子を励起するので、基板加熱温度が低くてもよい。という長所がある。

しかし、プラズマCVD法による薄膜は、熱CVDのものより膜質が劣る。

この他に、ECR-CVD(Electron Cyclotron Resonance CVD)がある。これは、 N_2 、 O_2 、 Ar ガスなどを、マイクロ波と磁界とによつて励起し加速するものである。

マイクロ波の周波数と、磁界によつてきまる電子のサイクロトロン周波数とを一致させると、電子はマイクロ波のエネルギーを有効に吸収することができる。電子はサイクロトロン運動をし、エ

は、正イオン、電子、中性ラジカルが多く含まれる。これら全てが基板の表面に接触することになる。基板が、アノード又はカソードのいずれかに設けられているから、これは当然の事である。

薄膜がどのように形成されるかというメカニズムは、明確でないが、正イオンは薄膜の推積に対してあまり有効でない、と考えられている。

カソードに於て、正イオンが電子によつて中和され、かつ、同時に、必要な化学反応を起こす、という確率が小さいからであろうと考えられる。

たとえば、直流のグロー放電に於て、カソードの近傍に、正イオンの多い暗部が生ずる。この部分で正イオン濃度が高いので、電極間の電圧降下は、ほぼこの部分に偏在する。この暗部の正イオン濃度はほぼ不変であり、化学反応に寄与しない。

推積反応に寄与するのは、ラジカルであると考えられている。であるとすれば、基板へ照射するのはラジカルだけであつてもよいはずである。またエネルギーの大きなイオンの照射は欠陥を発生し、膜質の低下を招く。

エネルギーを吸収しながら、軌道半径を大きくし、螺旋状に進行する。この電子が反応用ガス SiH_4 などのイオンを加速する。

このイオンが基板に当つて、基板の上に推積される事になる。この方法は、プラズマCVD法に比べて、より高い真空度で行なう事ができるので、不純物の少い、良質の薄膜ができる。また、基板加熱温度をより低くできる。

(ウ) 従来技術の問題点

これらのCVD法によつて形成されるものは、多結晶の薄膜である。多結晶の薄膜であつて、結晶粒界の方向が多様である。それは基板が多結晶であつたり、アモルファスであつたりするし、成長速度も速いので当然の事である。

しかし、結晶粒界の状態が、薄膜の物理的、化学的な性質に影響する。

結晶配向の揃っているものの方が物理的・化学的に安定な事が多い。

そこで、結晶配向を制御できる方法が望まれる。

さらに、プラズマCVD法に於て、プラズマ中に

もしもラジカルだけを基板へ照射するとすれば、従来のプラズマCVD法のように、電極に基板を設ける、という必要がない、むしろ、電極でない方がよい。

従来の薄膜形成装置に於ては、中性ラジカルだけを基板へ選択的に当てるようにしたものになかった。

さらに、薄膜中の結晶配向を揃える、というのに適した方法もなかった。多結晶であつても、結晶配向の揃っているものの方が、物理的、化学的に安定している、というような物質がある。

これは、目的によつて、物質によつて異なる。全くランダムの方が望ましいという場合もある。

(エ) 目的

材料を含むガスをプラズマ状にした場合、正イオン、電子、中性ラジカルが生ずるが、この内、任意のエネルギーを持つてイオンラジカルを基板へ選択的に照射でき、また、入射角度を可変とした薄膜形成装置を提供する事が本発明の目的である。

基板の上へ堆積した薄膜の結晶配向を制御する事のできる薄膜形成装置を提供する事が本発明の第2の目的である。

(イ) 構成

第1図によつて本発明の装置を説明する。

真空チャンバ1の中に、プラズマ発生用電極2と、マニピュレータ11とが設けられる。これらの中間にはプラズマ制御用メツシュ電極3が設けられる。

真空チャンバ1の中は、真空排気装置20によつて真空に引かれる。

プラズマ発生電極2は、プラズマを発生するための電極である。装置の外に置かれたガスボンベ7から、バルブ12を経て、プラズマ発生電極2へガスが送給される。

このガスは、薄膜を構成する元素の単体、水素化合物、塩化物などと、キャリアガスなどである。

プラズマ発生電極は、簡単に書いてあるが、ここにアノード、カソードの区別があり、高周波電源8か又は直流のバイアス電源9がアノード、カ

ソード間に印加されている。

直流バイアス電源には、正電源と負電源がある。つまり、高周波電源、直流正電源と、直流負電源がある。

3つの電源のうちひとつが択一的に使用される。どれを使用するかという事は、原料のガスの性質と、形成すべき薄膜の性質による。

プラズマ発生電極2で、正イオン、電子、中性ラジカルが発生する。

プラズマ発生電極2の上方には、プラズマ制御用メツシュ電極3が設けられる。この電極3にも、バイアス電源19が与えられている。正電位を与える事もできるし、負電位を与える事もできる。また接地する事もできる。

プラズマ制御用メツシュ電極3に関し、プラズマの発生用電極2と反対側には、マニピュレータ11がある。

マニピュレータ11は、基板ホルダ5を把持する事ができる。また、基板ホルダ5の背面に当る位置に基板加熱用ヒータ6が設けてある。

(ロ) 作用

基板ホルダ5に基板10を固定する。これを真空チャンバ1の中のマニピュレータ11にセットする。真空チャンバ1を真空に引く。この時の真空度は $10^{-5} \sim 10^{-7}$ Torr程度まで引くことにする。

基板ホルダ5の換向角を適当に設定する。

ボンベ7から、材料元素を含むガスを導入する。プラズマ発生用電極2に於て、このガスの一部が電離される。

プラズマが発生している時の真空度は0.1~10 Torr程度である。

プラズマ制御用メツシュ電極3には、正電圧、又は負電圧(或は0電圧)が印加される。これにより、イオン、電子などが加速されたり、減速されたりする。

基板加熱用ヒータ6に通電し基板を加熱する。

プラズマ遮断面メツシュ電極4の電圧も適当に設定する。

これを負電圧にすれば、プラズマの中の正イオンを引きつける事ができる。正電圧にすれば正イ

基板ホルダ5、ヒータ6の部分は、換向機構13によつて、マニピュレータ11の主軸に対して任意の角度に換向できるようになつている。マニピュレータの主軸は昇降、回転する事ができる。つまり、基板ホルダ5は、回転、昇降、換向できることになる。

基板ホルダ5は取外し取付け自在である。半導体などの基板10を基板ホルダ5に取付けてから、基板ホルダ5を真空チャンバ1に入れて、マニピュレータ11の先端に取付ける。

基板ホルダ5の前面には、プラズマ遮断面メツシュ電極4が設けられる。この電極4は、基板ホルダ5や基板加熱用ヒータ6とともに換向機構13によつて自在に換向できる。

プラズマ遮断面メツシュ電極4と、マニピュレータ11とは電氣的に接続されており、これらはバイアス電源29によつて、直流の正電圧、負電圧を印加できる。又、接地する事もできるようになつている。

オンを排除する事ができる。

中性のラジカルの流れは、電極の電圧によつて制御することができない。ところがラジカルは濃度の相異もあるし、平均自由行程も長いので、電極3、4を通つて基板10の上へ飛んでゆく。

イオンや電子が基板10へ飛ぶのを遮断しようとする、プラズマ遮断用メツシュ電極4と、マニピュレータ11の先端の電位とを0Vにする。こうすると、正イオンも電子もカットされて、基板10に到達しない。中性のラジカルは、これら電界の作用を受けないので、基板10へ向つて進行する、というわけである。

ラジカルだけが基板の近くに存在する事になる。こうして、ラジカルの基板近傍での化学反応が起こる。反応生成物が基板の上に堆積する。

(4) 実施例 I

チャンバ内を 5×10^{-8} Torr以下まで真空排気した。成膜ガスとして、 SiH_4 100%のガスを30~150 sccM、チャンバ内へ流した。ガス圧は0.1~1 Torrであつた。基板温度は300℃とした。

回折強度の単位は任意目盛である。

$\theta = 45^\circ$ と $\theta = 90^\circ$ との場合を比較するため、回折強度の0レベルをずらしてある。

$\theta = 90^\circ$ つまり垂直入射の場合、TiNに、ピークがある。TiN(200)に弱いピークがある。

$\theta = 45^\circ$ 、つまり斜め入射の場合、TiN(111)に強い回折のピークがある。TiN(200)にはピークが出ていない。

$\theta = 45^\circ$ と $\theta = 90^\circ$ の場合を比べると、 $\theta = 45^\circ$ ではTiN(111)が強く出ているという事が分る。

これは結晶配向が、 $\theta = 45^\circ$ と $\theta = 90^\circ$ の場合で相異なる、という事である。

どちらの薄膜が望ましいか、という事は目的による。しかし、イオン・ラジカルの基板への入射角によつて、結晶配向が異なってくる、という事が分る。

(4) 効果

プラズマCVD法に於ては、中性ラジカル、電子、イオンを分離するという事ができなかつたが、本発明では、中性ラジカルのみを基板に当てるとい

プラズマ発生用電極2に5~150Wの高周波電力を印加した。

プラズマ制御用メツシュ電極3には、-150V~+150Vの範囲でバイアス電圧を印加した。

基板に対する材料の流れの方向を変えるため、換向機構によつて、基板ホルダの角度を変えた。

こうして、基板の上に、シリコンの薄膜を形成する事ができた。

換向角を変える事により、形成膜の結晶配向を任意に制御することができた。

(4) 実施例 II

基板の上に、本発明の方法を使つてTiN薄膜を形成させた。反応性ガスは TiCl_4 と、 NH_3 又は N_2 ガスである。

イオン・ラジカルの流れの方向と、基板のなす角を、 $\theta = 90^\circ$ の場合と、 $\theta = 45^\circ$ の場合について行なつた。

この薄膜をX線回折によつて構造解析した。第2図にその結果を示す。

横軸が回折角 2θ である。縦軸が回折強度である。

う事が可能になる。

また、薄膜の結晶配向を制御する事ができる。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の薄膜形成装置の略縦断面図。

第2図は本発明の装置を用いて、TiN薄膜を形成し、X線回折により、回折強度を測定した結果を示すグラフ。基板に対するイオン・ラジカルの入射角を 45° と 90° とした。

- 1 真空チャンバ
- 2 プラズマ発生用電極
- 3 プラズマ制御用メツシュ電極
- 4 プラズマ遮断用メツシュ電極
- 5 基板ホルダ
- 6 基板加熱用ヒータ
- 7 ガスボンベ
- 8 高周波電源
- 9 バイアス電源
- 10 基板
- 11 マニピュレータ
- 13 換向機構

